CONTRIBUTION

A LA CONNAISSANCE DES

1. DÉRIVÉS HOMOLOGUES DU BENZÈNE

2. NAPHTYLAMINES NITRÉES

3. DIAZONAPHTALÈNEIMIDES

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

pour obtenir le grade de Docteur-Ès-Sciences

PAR

ADOLPHE-ALBERT MEYER

de Brumath (Alsace)

GENÈVE

IMPRIMERIE F. TAPONNIER

Route de Carouge, 19

1894

CONTRIBUTION

A LA CONNAISSANCE DES

1. DÉRIVÉS HOMOLOGUES DU BENZÈNE

2. NAPHTYLAMINES NITRÉES

3. DIAZONAPHTALÈNEIMIDES

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

pour obtenir le grade de Docteur-Ès-Sciences

PAR

ADOLPHE-ALBERT MEYER

de Brumath (Alsace)

GENÈVE

IMPRIMERIE F. TAPONNIER

Route de Carouge, 19

1894

A mes chers Parents

Témoignage de profonde reconnaissance

Ce travail fut exécuté au laboratoire de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (Alsace).

Qu'il me soit permis d'exprimer à cet endroit, mes remerciements les plus sincères à mon cher et vénéré maître, Monsieur le **Professeur E. Nœlting**, pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté pendant l'exécution de ce travail, ainsi que durant tout le temps de mes études.

A.-A. MEYER.

Etudes sur les dérivés homologues du benzène

En l'année 1877, Friedel et Crafts [1] ont constaté que les chlorures, bromures et iodures des radicaux alcooliques réagissent sur le benzène, en présence des chlorure, bromure et iodure d'aluminium et fournissent des dérivés du benzène, dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques.

Le chlorure d'amyle réagit avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium et il se forme l'amylbenzène :

$$C_5H_{11}Cl + C_6H_6 = C_6H_5 - C_5H_{11} + HCl.$$

Le benzène et le bromure d'éthyle se combinent en formant l'éthylbenzène :

$$C_2H_5Br + C_6H_6 = C_6H_5 - C_2H_5 + HBr.$$

Une molécule de benzène peut réagir avec une à six molécules de chlorure de méthyle et l'on obtient toute la série des benzènes méthylés, jusqu'à l'hexaméthylbenzène :

$$C_6H_6 + 6\ CH_3Cl = C_6(CH_3)_6 + 6\ HCl.$$

1 *Annales de chimie et physique*, (6) I. 449. Comptes-rendus de l'académie des sciences, 84, 1392 et 1450.

La même réaction a lieu quand les dérivés des alcools de la série grasse sont remplacés par des dérivés de la série aromatique substitués dans la chaîne latérale : Le chlorure de benzyle en présence de chlorure d'aluminium réagit facilement avec le benzène pour former le diphénylméthane :

$$C_6H_6 + C_6H_5 — CH_2Cl = C_6H_5 — CH_2 — C_6H_5 + HCl.$$

La même réaction s'effectue avec les chlorures renfermant plusieurs atomes de chlore : le chloroforme et le benzène par action du chlorure d'aluminium se combinent et nous recevons le triphénylméthane.

$$CCl_3H + 3C_6H_6 = C \equiv (C_6H_5)_3H + 3HCl.$$

Le bromure de stilbène et le benzène réagissent et il se forme le tétraphényléthane.

$$C_6H_5 — CHBr — CHBr — C_6H_5 + 2\,C_6H_6 =$$
$$(C_6H_5)_2 = CH — CH = (C_6H_5)_2 + 2\,HBr.$$

Les chlorures oxygénés, comme les chlorures des acides se comportent d'une façon analogue : le chlorure d'acéthyle par action sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, fournit le méthylbenzoyle :

$$C_6H_6 + CH_3COCl = C_6H_5 — CO — CH_3 + HCl.$$

Du chlorure de benzoyle et du benzène nous recevons la benzophénone.

$$C_6H_5COCl + C_6H_6 = C_6H_5 — CO — C_6H_5 + HCl.$$

Par action de l'oxychlorure de carbone sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, on obtient sui-

vant les conditions le chlorure de benzoyle ou la benzophénone :

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5 - COCl + HCl.$$
$$2C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5 - CO - C_6H_5 + 2HCl.$$

Les dérivés halogénés de la série aromatique substitués dans le noyau benzénique, tels que le benzène chloré ne réagissent pas.

Les homologues du benzène, le thiophène et ses homologues, même souvent le naphtalène, réagissent comme le benzène. Les carbures d'hydrogène compliqués, comme l'anthracène, le phénantrène et d'autres réagissent en général d'une façon très complexe.

Malgré toutes les recherches l'action du chlorure d'aluminium dans ces synthèses n'est pas encore assez éclaircie. Les auteurs de ce travail admettent que le chlorure d'aluminium et le benzène forment la combinaison $C_6 H_5 - Al_2 Cl_5 HCl$ suivant la réaction :

$$C_6 H_6 + Al_2 Cl_6 = C_6 H_5 - Al_2 Cl_5 HCl.$$

sans dégagement de gaz chlorhydrique.

Ce dérivé en présence du chlorure du radical alcoolique, se décompose pour former le carbure, le chlorure d'aluminium est régénéré et il se dégage de l'acide chlorhydrique

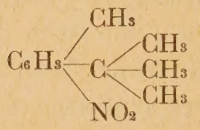
$$C_6H_5 - Al_2Cl_5HCl + CH_3Cl =$$
$$C_6H_5 - CH_3 + Al_2Cl_6 + HCl.$$

Un des emplois les plus intéressants de la synthèse de Friedel et Crafts, tant au point de vue scientifique qu'industriel, est sans contredit la fabrication du musc artificiel ou « musc Baur ».

En faisant réagir le chlorure de l'isobutyle ou le chlorure de butyle tertiaire sur le toluène ou le métaxylène [1] en présence de chlorure d'aluminium, on obtient le métabutyltoluène ou butylxylène tertiaire.

M. Baur obtient par l'action d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants sur le butyltoluène ou le butylxylène, des dérivés nitrés, ayant l'odeur caractéristique du musc [2].

En traitant le métabutyltoluène en solution d'acide acétique glacial par l'acide nitrique fumant, on obtient un mononitrobutyltoluène



liquide, d'une odeur caractéristique, mais ne rappelant pas celle du musc.

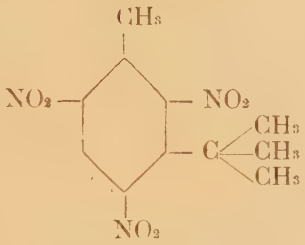
Introduit-on le butyltoluène dans l'acide nitrique fumant (P. S. 1,5) en refroidissant fortement et qu'on laisse monter la température du mélange peu à peu à la température ordinaire, on obtient un mélange de mono-, de bi- et de trinitrobutyltoluène.

Le mononitrobutyltoluène ainsi que le binitrobutyltoluène par nitration plus forte, fournissent le dérivé trinitré ayant l'odeur du musc.

Le trinitrobutyltoluène « musc Baur » s'obtient le mieux en introduisant le butyltoluène à froid dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants et chauffant ensuite le produit de la réaction pendant

1 Voir dans la suite l'introduction de l'isopropylbenzène.
2 Berichte, 24, 2832.

8 à 9 heures au bain-marie. On obtient ainsi le trinitrobutyltoluène pur dont le point de fusion est 96° à 97° et qui possède une forte odeur de musc. La formule démontrée par Baur pour le musc artificiel est la suivante :



Dans le même travail, Baur en nitrant le butylmétaxylène en solution d'acide acétique glacial avec l'acide nitrique fumant, obtient le dérivé mononitré qui est solide et dont le point de fusion est 85°, et un trinitrobutylxylène en chauffant le butylxylène ou le dérivé mononitré avec le mélange sulfo nitrique.

Nous avons obtenu un **mononitrobutylxylène liquide** en opérant de la manière suivante : Dans 200 gr. de butylxylène on laisse couler un mélange de 140 gr. acide nitrique ordinaire et 200 gr. acide sulfurique à 66 B^{é} à une température de 20° à 40°. Le produit de la réaction est versé dans l'eau, lavé à l'eau et à la soude diluée puis rectifié dans le vide ; il passe d'abord du carbure non attaqué, puis le mononitrobutylxlène et il ne reste qu'un résidu peu important. Le mononitrobutylxylène est soumis ensuite au froid, une partie cristallise ; les cristaux sont filtrés à la pompe, lavés à l'alcool froid et séchés. Recristallisés ils montrent le point de fusion, 84° à 85° et sont identiques avec le

dérivé mononitré décrit plus haut. Après avoir éloigné les cristaux il reste environ 120 gr. de liquide, qui sont rectifiés dans le vide, car sous la pression ordinaire ce mononitrobutylxylène se décompose vers 230° environ.

Une petite partie du mononitrobutylxylène fut réduite, diazotée et copulée avec le sel R, la nuance obtenue a beaucoup d'analogie avec celle du dérivé du mésitylène.

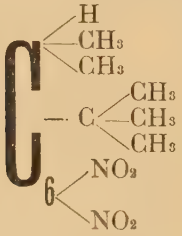
Analysé, le mononitrobutylxylène liquide donne les résultats suivants :

I. 0,1573 gr. substance ont fourni à 17° et à une pression de 744^{mm} 10,2^{cm3} d'azote.

II. 0, 121 gr. substance ont fourni 0,3075 gr. d'acide carbonique et 0,0902 gr. d'eau.

	Trouvé	Calculé pour C_{12} H_{17} NO_2
N.	7,02 %	6,76 %
C.	69,30 %	69,56 %
H.	8,28 %	8,22 %

Binitrobutylxylène



Jusqu'à présent aucun binitrobutylxylène n'a été décrit. Pour obtenir le binitrobutylxylène nous avons travaillé comme il suit : à 50 gr. de mononitrobutyl-

xylène solide, du point de fusion, 84°-85°, on ajoute peu à peu le mélange de 80 gr. acide nitrique fumant et de 200 gr. acide sulfurique à 66 B^{é} en remuant constamment. Le mélange s'échauffe entre 50 et 60° et se liquéfie entièrement. On laisse refroidir et l'on verse dans l'eau. Le dérivé binitré qui se se solidifie bientôt est filtré, lavé à l'eau et à la soude et recristallisé dans l'alcool méthylique dont il se sépare en montrant le point de fusion constant 67° à 78°.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

I. 0,2300 gr. substance ont fourni à 19° et à une pression de 746^{mm} 23,8$^{cm^3}$ d'azote.

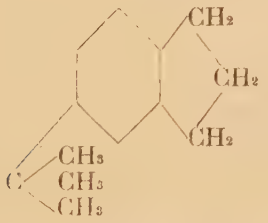
II. 0,216 gr. ont fourni à 19° et à une pression de 746^{mm} 21,7$^{cm^3}$ d'azote.

III. 0,1631 gr. ont fourni 0,3405 gr. d'acide carbonique et 0.0972 gr. d'eau.

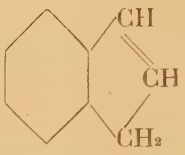
	Trouvé		Calculé pour $C_{12}H_{16}N_2O_4$.
	I	II	
N =	11,43 %	11,33 %	11,11 %.
C =	56,93 %		57,14 %.
H =	6,62 %		6,34 %.

Le binitrobutylxylène à l'état pur ne possède pas l'odeur du musc.

Butylhydrindène



L'indène possédant une chaîne latérale cyclique non saturée,



tandis que celle de l'hydrindène est saturée, il nous a a paru intéressant d'étudier l'action du chlorure de butyle, tertiaire en présence du chlorure d'aluminium sur ces deux dérivés.

Le premier ne réagit pas à froid, tandis qu'à 60° environ la réaction s'emballe, pour aboutir à un goudron noir. Par contre l'hydrindène fournit un dérivé butylé, qui par l'action des acides sulfo-nitriques fumants se transforme en trinitrobutylhydrindène ayant une odeur de musc analogue à celle du trinitrobutylxylène.

Pour la préparation du butylhydrindène nous avons travaillé comme il suit :

Dans un flacon d'un litre surmonté d'un tube de dégagement et d'un entonnoir à robinet on met :

200 gr. hydrindène
7 gr. chlorure d'aluminium

et on laisse couler peu à peu en six heures en agitant de temps en temps le mélange de

100 gr. hydrindène
100 gr. chlorure de butyle tertiaire.

Il se produit à froid un dégagement vif et constant d'acide chlorhydrique et le mélange s'échauffe légèrement. Le produit de la réaction est laissé digérer une

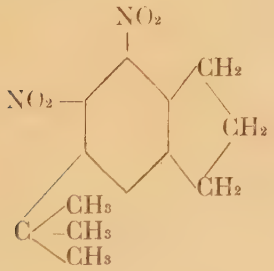
douzaine d'heures environ et versé dans l'eau. Le carbure est lavé l'eau et à la soude diluée, puis rectifié directement à l'appareil Lebel-Henninger. On obtient ainsi 98 gr. de butylhydrindène distillant entre 237° et 240°. La majeure partie distille à 238° à une hauteur barométrique de 747^{mm}. Une partie de butylhydrindène distillée sur le sodium et analysée donne les résultats suivants :

0,1637 gr. substance ont fourni 0,5385 gr. d'acide carbonique et 0,156 gr. d'eau.

Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{18}$
C = 89,70 %	89,65 %
H = 10,55 %	10,35 %

Action du mélange sulfo-nitrique fumant sur le butylhydrindène à froid

Orthobinitrobutylhydrindène



Si l'on essaie de nitrer fortement et d'un seul coup le butylhydrindène, la réaction devient trop vive et une décomposition totale a lieu.

Par l'action des acides ordinaires sur le butylhydrindène on obtient un produit noir et sale.

Pour obtenir les dérivés nitrés du butylhydrindène nous avons travaillé comme il suit :

Dans 160 gr. de mélange sulfo-nitrique fumant (une partie d'acide sulfurique ordinaire, deux parties d'acide sulfurique fumant à 25 % d'anhydride et une et demi partie d'acide nitrique fumant à 75 %) on laisse couler environ à 0°, 10,5 gr. de butylhydrindène. Dès que les premières gouttes de carbure sont introduites dans le mélange nitrant, le dérivé nitré se précipite solide. Quand tout le carbure est introduit, on laisse digérer le mélange environ trois heures en remuant de temps en temps. Ensuite le produit de la nitration est versé sur la glace et l'on obtient un corps jaune clair de consistance pâteuse. Ce dernier est recristallisé dans l'alcool méthylique ou éthylique ; on obtient 6,5 gr. du dérivé nitré qui après plusieurs recristallisations montre le point de fusion constant 121°-122°. Les premières eaux mères alcooliques évaporées laissent une huile sale, qui possède une faible odeur de musc, à côté de l'odeur des acides gras supérieurs. Ces huiles nitrées plus fortement donnent un produit que nous n'avons pas pu obtenir solide.

Le dérivé nitré solide du point de fusion 121°-122° analysé, donna les résultats suivants :

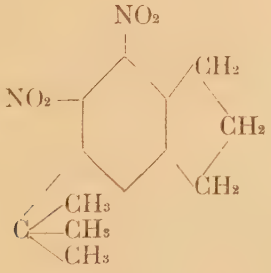
I. 0,2964 gr. de substance ont donné à 17° et à une pression de 737^{mm} 27^{cm} d'azote.

II. 0,2060 gr. de substance ont donné à 18° et à une pression de 740^{mm} $19,8^{cm^3}$ d'azote.

III. 0,2195 gr. ont fourni 0,4758 gr. d'acide carbonique et 0,1245 gr. d'eau.

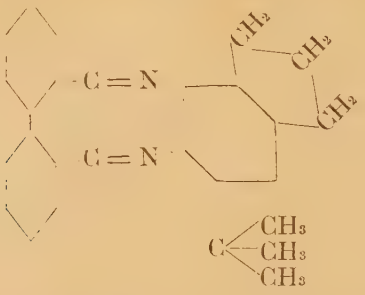
Trouvé	I	II	Calculé pour $C_{13}H_{16}N_2O_4$
N =	10,25 %	10,81 %	10,60 %
C =	59,11 %		59,09 %
H =	6,30 %		6,06 %

Nous obtenons donc par l'action du mélange sulfonitrique fumant, sur le butylhydrindène à froid un dérivé binitré. Ce dernier, traité par le chlorure stanneux en solution d'acide chlorhydrique est réduit en une diamine, dont le sel double d'étain est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le chlorhydrate de cette diamine ne donne pas de coloration avec l'acide nitreux, il se colore en rouge avec le chlorure ferrique. Si on le chauffe avec la phénantrènequinone en solution d'acide acétique glacial et qu'on verse ensuite le produit de la réaction dans l'eau et qu'on enlève l'excès de quinone par ébullition avec le bisulfite de soude, il reste un corps jaunâtre, qui donne avec l'acide sulfurique la coloration rouge caractéristique pour les phénazines. Donc nous obtenons en nitrant le butylhydrindène dans les conditions décrites plus haut l'orthobinitrobutylhydrindène :



Ce dernier réduit donne la diamine, qui par l'action

de la phénantrènequinone se transforme en la phénazine,

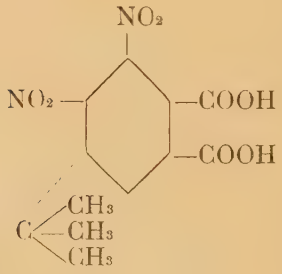


soluble avec une coloration rouge dans l'acide sulfurique concentré.

L'orthobinitrobutylhydrindène chauffé en solution alcoolique avec la potasse caustique donne une coloration rouge foncé.

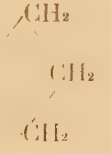
Action du mélange sulfo-nitrique fumant sur le binitrobutylhydrindène à 100°

Acide orthobinitrobutylphtalique



Le binitrobutylhydrindène obtenu de la manière décrite plus haut, est chauffé au bain-marie pendant

quatre heures avec dix fois environ son poids de mélange sulfo-nitrique fumant : (Une partie d'acide sulfurique ordinaire, deux parties d'acide sulfurique fumant à 25 % d'anhydride et une et demi parties d'acide nitrique fumant à 75 %.) Pendant cette période le produit passe d'abord à l'état huileux noir et jaune et l'on observe un dégagement de gaz. Pour obtenir le produit de la réaction solide et cristallisé, il est nécessaire de le traiter encore pendant deux heures environ au bain-marie avec une nouvelle quantité d'acides sulfo-nitriques fumants : après cette opération le produit est solide et d'une couleur jaune claire. On verse le mélange sur la glace. Ce dérivé nitré à l'état impur devient un peu foncé à l'air. Pour le purifier on l'extrait avec un peu de benzène ou de chloroforme dans lesquels il est difficilement soluble. Après cette opération le corps est blanc et peut être recristallisé de l'alcool ou de l'acide acétique dilué, dans lesquels il est très soluble à chaud. Il s'en sépare en refroidissant en petites feuilles qui fondent à 223° en se décomposant. Le dégagement de gaz observé plus haut nous fit présumer une oxydation ; en effet le dérivé obtenu est soluble dans l'ammoniaque et en est reprécipité par l'acide. Les résultats des analyses nous montrent que par l'action du mélange nitrant sur l'orthobinitrobutylhydrindène le noyau hydré est



oxydé et qu'on obtient l'acide orthobinitrobutylphtalique.

I. 0,1505 gr. de substance ont donné à 17° et une pression de 746^{mm} 12,2^{cm3} d'azote.

II. 0,1517 gr. de substance ont donné à 19° et une pression de 746^{mm} 12,4^{cm3} d'azote.

III. 0,1292 gr. de substance ont fourni 0,219 gr. d'acide carbonique et 0,0493 gr. d'eau.

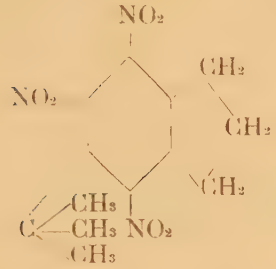
IV. 0,139 gr. ont fourni 0,2355 gr. d'acide carbonique et 0,0535 gr. d'eau.

	Trouvé		Calculé pour $C_{12}H_{12}N_2O_8$
	I	II	
N =	9,22 %	9,22 %	8,97 %
C =	46,22 %	46,18 %	46,15 %
H =	4,23 %	4,27 %	3,84 %

Cet acide ne put être mieux caractérisé, par suite du peu de substance à notre disposition.

Il reste à remarquer que pour étudier l'action des acides sulfo-nitriques fumants sur le binitrobutylhydrindène à 100°, il est prudent de travailler par très petites quantités. Ainsi ayant traité 5 grammes de binitrobutylhydrindène par l'acide fumant à 100°, la réaction devint tellement violente, qu'il se produisit une détonation accompagnée de feu, ce qui nous fit perdre ce produit précieux. La même détonation eut lieu une fois avec deux grammes de dérivé binitré. En travaillant par quantités de 1 à 1,25 gr. la réaction se passe tranquillement et sans danger.

Trinitrobutylhydrindène



Obtenant par l'action du mélange nitrant sur le butylhydrindène à froid un dérivé binitré et par l'action du mélange nitrant sur le binitrobutylhydrindène à 100°, l'acide binitrobutylphtalique, nous avons cru utile d'étudier l'action d'un acide fumant plus fort à une température en dessous de 100° sur le binitrobutylhydrindène et nous avons obtenu de cette façon le trinitrobutylhydrindène possédant l'odeur du musc.

Nous avons préparé un mélange nitrant avec 240 gr. d'acide sulfurique fumant à 65 % d'anhydride et 100 gr. d'acide nitrique fumant à 75 %. On introduit un gramme de binitrobutylhydrindène dans environ 15 grammes de mélange nitrant et le tout est chauffé cinq heures entre 50° et 60°. Pendant cette opération le produit ne se dissout pas, et ne semble pas être attaqué, on ne remarque pas non plus de dégagement de gaz. Après cinq heures, le produit de la réaction est versé sur la glace et recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, dans lequel il se dissout facilement à chaud pour se précipiter à froid en petites feuillettes blanches. Le trinitrobutylhydrindène possède le point de fusion 139°-140° ; il se dissout avec facilité dans le benzène, l'éther,

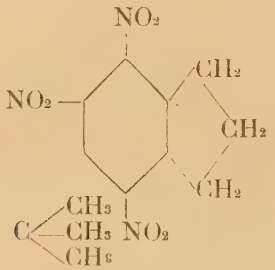
l'acétone ; la ligroïne le dissout moins bien. Il possède l'odeur du musc analogue à celle du trinitrobutylxylène. Le corps brûlé en tube fermé a donné les résultats suivants :

I. 0,2425 gr. de substance ont fourni à 18° et une pression de 748^{mm} 29,1$^{cm^3}$ d'azote.

II. 0,1677 gr. de substance ont donné 0,312 gr. d'acide carbonique et 0,0789 gr. d'eau.

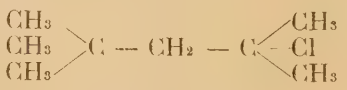
Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{15}N_3O_6$
N = 13,64 %	13,59 %
C = 50,73 %	50,49 %
H = 5,23 %	4,85 %

Ces chiffres correspondent à un dérivé trinitré qui ne peut avoir que la constitution suivante :



Action du diamylène $C_{10}H_{20}$ sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium

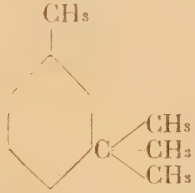
MM. Nœlting et Baur [1] obtiennent par l'action du chlorhydrate de di-isobutylène



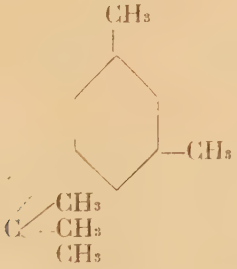
1 *Chemiker-Zeitung*, 1893, 169.

ou de l'isodibutylène

sur le toluène en présence de chlorure ferrique ou de chlorure d'aluminium comme produit principal de la réaction, le métabutyltoluène tertiaire.



Le di-isobutylène ou le chlorhydrate se scindent donc en deux radicaux butyliques qui vont se combiner au noyau du benzène dans la position méta. La réaction a lieu dans le même sens avec le métaxylène, on obtient le butylmétaxylène.



Il nous a paru intéressant d'étudier l'action d'un autre dérivé alcoolique tertiaire, à chaîne longue, du diamylène, sur le toluène en présence de chlorure d'alumi-

nium, pour voir si lors de cette réaction il se dédoublait également.

100 gr. de diamylène du point d'ébullition 148°-154° furent ajoutés à froid peu à peu à un mélange de 250 gr. de toluène pur et de 10 gr. de chlorure d'aluminium fraîchement préparé (en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur l'aluminium à haute température). La réaction fut immédiate, ce que nous avons constaté par l'élévation de température. Après l'introduction du diamylène, le mélange fut laissé 3 à 4 heures en remuant de temps en temps, puis chauffé pendant cinq à six heures au bain-marie, versé avec précaution dans l'eau et distillé à la vapeur d'eau ; au début le toluène en excès passa, puis peu à peu la distillation se ralentit et il passa un liquide montrant la fluorescence du pétrole et d'une odeur caractéristique. Le liquide distillé à la vapeur d'eau, séché au chlorure de calcium et au sodium, fut fractionné au moyen de l'appareil Lebel-Henninger. Il passa l'excès de toluène à 110°, puis le thermomètre monta rapidement vers 185°. Le liquide restant passa entre 185° et 260°.

Après cinq fractionnements au moyen de l'appareil Lebel-Henninger, nous avons obtenu environ 12 gr. de carbure distillant de 185 à 190°. Le point d'ébullition et l'odeur nous ont fait supposer que nous avions entre les mains le butyltoluène tertiaire qui bout à 185°-187°. Le produit analysé donna les résultats suivants :

0,1796 gr. de substance ont fourni 0,5840 gr. d'acide carbonique et 0,1765 gr. d'eau.

Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{16}$
C = 88,66 %	89,19 %
H = 10,92 %	10,81 %

Une partie de la fraction 185°-190° fut sulfonée et transformée en sel de baryum qui est très peu soluble dans l'eau. Ce sel de baryum fut recristallisé dans l'alcool à 50 % d'où on l'obtient en belles petites lamelles qui analysées ont donné les résultats suivants :

0,1995 gr. sel de baryum ont fourni 0,0775 gr. sulfate de baryum, ce qui correspond à 0,0455 gr. de baryum.

0,4102 gr. de substance chauffés entre 130 et 140° pendant plusieurs heures ont perdu 0,0135 gr. d'eau.

	Trouvé	Calculé pour $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + H_2O$
Ba	= 22,80 %	22,49 %
H_2O	= 3,29 %	2,95 %

Pour caractériser mieux encore cette fraction, comme butyltoluène tertaire, nous avons préparé la sulfamide. Pour cela, le sel de baryum analysé plus haut, finement pulvérisé et bien séché est mélangé avec deux fois son poids de pentachlorure de phosphore. La masse devient de suite liquide, et dégage l'odeur de l'oxychlorure de phosphore. Pour terminer complètement la réaction, il est bon de chauffer une demi-heure environ au bain-marie puis l'on verse dans l'eau pour décomposer l'oxychlorure de phosphore et l'excès de pentachlorure de phosphore.

On extrait le sulfochlorure à l'éther, qui est évaporé ensuite. Le sulfochlorure est introduit dans une solution d'ammoniaque alcoolique ; l'alcool est évaporé et la sulfamide est recristallisée de l'eau après ébullition avec du noir animal. Cette sulfamide fond à 90°-91° et le point de fusion ne monte plus par recristallisation dans l'eau ; mais si on la dissout dans le benzène et

qu'on la précipite à froid par la ligroïne, le point de fusion du produit sec monte à 95°-96°, température à laquelle fond la sulfamide du butyltoluène tertiaire.

Ni dans les eaux mères du sel de baryum, ni dans celles de la sulfamide, il ne put être isolé des dérivés du butylxylène tertiaire ou homologue. La fraction 190°-195°, fournit aussi une sulfamide du point de fusion 95° à 96°, donc elle contient aussi du butyltoluène tertiaire.

Une réaction analogue, à la formation du butyltoluène tertiaire par action du diamylène sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium, fut observée par Baur, qui en faisant réagir du chlorure d'amyle tertiaire tout pur sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium, obtint à côté de l'amyltoluène, du butyltoluène tertiaire [1].

Pensant que le diamylène se scindait en partie en deux radicaux C_5H_{11} -> comme le di-isobutylène se scinde en deux radicaux C_4H_9 -> on étudia encore la fraction 207° à 210° que le point d'ébullition fit présumer identique avec l'amyltoluène décrit par Essner et Gossin [1] et dont le point d'ébullition exact est 208°,2 à 208°,8. Après trois fractionnements il resta environ 12 grammes. On en prépara l'acide sulfonique en chauffant avec l'acide sulfurique fumant à 10 % d'anhydride, pendant quelques instants au bain-marie. Les sels de baryum et de sodium de cette fraction sont très solubles. Le sel de sodium étant hygroscopique, il faut le chauffer à l'étuve entre 120° et 130° pour l'avoir complètement sec. Présumant que c'était de l'amyl-

1 *Chemiker-Zeitung*, 1893, 169.
1 *Bull. Soc. Chim.*, 1884, 42, 213.

toluène dont la sulfamide cristallise mal, tandis que sa sulfanilide cristallise bien, nous avons préparé la sulfanilide de cette fraction. Le sulfochlorure fut traité par trois fois son poids d'aniline dissoute dans l'alcool ; l'alcool fut évaporé, et l'excès d'aniline enlevé par ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué et le produit lavé à l'eau froide. Après ébullition de la sulfanilide sèche, avec la ligroïne pour enlever les goudrons, le point de fusion était 130° à 135° et le corps était presque blanc. Ce dernier fut recristallisé de l'alcool et fait bouillir avec du noir animal, après quoi il montra le point de fusion 174°-175° et se présenta sous belles aiguilles blanches. Cette sulfanilide n'est donc pas identique avec celle de l'amyltoluène dont le point de fusion est 154°-155°. La quantité de produit à notre disposition ne nous permit pas de faire d'autres réactions, ni d'en faire l'analyse pour l'identifier et caractériser de cette façon la fraction 207° à 210°.

Le seul dérivé bien défini, isolé du produit de la réaction du diamylène sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium est donc le butyltoluène tertiaire.

Action du diamylène $C_{10}H_{20}$ sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium

Nous avons pensé que le groupe CH_3 du toluène rendait l'action du diamylène sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium très complexe.

Anschütz et Immendorff[1], Friedel et Crafts[2] ont

1 Berichte 17, 2816 et Berichte 18, 657.
2 Comptes rendus de l'académie des sciences 101, 1218.

observé que par la réaction de Friedel et Crafts un radical peut se détacher d'une molécule de carbure d'hydrogène, pour aller se combiner à une autre molécule. Ainsi par l'action du chlorure d'aluminium sur le toluène on obtient le benzène et le métaxylène. L'éthylbenzène se scinde en benzène et diéthylbenzène. Donc nous avons préféré étudier l'action du diamylène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Le diamylène employé provenait de la maison Kahlbaum et fut fractionné trois fois au moyen de l'appareil Lebel-Henninger. Nous avons ainsi obtenu d'un kilogramme de produit commercial

110 gr. du point d'ébullition 150°-152°
100 gr. du point d'ébullition 152°-154.

Les 210 gr. furent condensés avec 500 gr. de benzène tout pur en présence de 30 gr. de chlorure d'aluminium. A l'encontre de ce qui fut observé avec le toluène, la réaction n'eut pas lieu à froid. Le diamylène par conséquent fut introduit lentement en chauffant le mélange, et le tout maintenu encore environ quinze heures à une douce chaleur. On verse ensuite dans l'eau et on distille à la vapeur d'eau. La distillation à la vapeur d'eau s'effectue plus vite qu'avec le toluène. Le produit distillé avait une odeur désagréable, rappelant celle de l'hydrogène phosphoré. Il fut séché au sodium, puis soumis à la distillation fractionnée ; il passa d'abord l'excès de benzène, puis le restant encore fractionné trois fois au moyen de l'appareil Lebel-Henninger.

On recueillit les fractions suivantes :

De	145° à 148°	23 gr.
	148° à 150°	17 »
	150° à 155°	9 »
	155° à 160°	7 »
	160° à 180°	7 »
	180° à 200°	7 »
	200° à 210°	6 »
	210° à 225°	4 »
	225° à 250°	2 »
	250° à 260°	10 »

Au dessus il resta une huile noire. Les parties supérieures se composaient d'huiles fluorescentes.

De toutes ces fractions aucune ne se sulfona complètement, ni même à chaud en employant de l'acide sulfurique fumant à 10 % d'anhydride et même plus fort. Plusieurs de ces fractions furent sulfonées séparément, et les parties attaquées par l'acide sulfurique séparées du produit non attaqué ; pourtant il ne put être obtenu des sulfamides pures qui cristallisaient.

Nous pensions alors que le mieux serait de réunir de nouveau les différentes fractions et de les sulfoner. Pendant cette dernière opération il fut constaté une odeur de gaz sulfureux. Les parties non attaquées par l'acide sulfurique fumant à 10 % d'anhydride à chaud, furent extraites au moyen de l'éther. Il fut régénéré sur 70 gr. de carbure, 38 gr. de produit non attaqué par l'acide sulfurique. La partie sulfonée fut neutralisée par le carbonate de baryum, et le précipité de sulfate de baryum extrait plusieurs fois à l'eau bouillante. Les différentes solutions des sels de baryum furent

évaporées presque à sec et le mélange des sels de baryum analysé donna les résultats suivants :

1,103 gr. substance chauffés à 130° ont perdu 0,057 gr. eau, ce qui correspond à 5,25 % eau.

0,2865 gr. ont donné 0,1122 gr. sulfate de baryum. ce qui correspond à 0,659 gr. de baryum ou 23 % de baryum.

Les sulfamides préparées avaient les points de fusion suivants : une partie fondait à 65° environ, ce qui est assez proche du point de fusion de la sulfamide et de l'amylbenzène fondant à 72°-73°. L'autre partie fondait environ à 83°, ce qui n'est pas trop loin du point de fusion de la sulfamide du butyltoluène qui fond à 95° 96°. Pourtant la sulfamide du point de fusion 83° nitrée fortement, ne donna pas l'odeur de musc, tandis que celle du butyltoluène nitrée fortement se change en trinitrobutyltoluène qui possède l'odeur caractéristique du musc.

Faute de substance à notre disposition, il nous était impossible de mieux caractériser ces dérivés.

La partie non attaquée par l'acide fumant fut distillée et presque tout passa vers 150°. La fraction 149° à 151° fut analysée et il fut obtenu les résultats suivants :

0,1865 gr. ont fourni 0,5792 gr. d'acide carbonique et 0,258 gr. d'eau, ce qui correspond :

$$C = 84{,}68\ \%$$
$$H = 15{,}36\ \%$$

Les chiffres d'analyse concordent assez bien avec les quantités calculées pour le nonane, dont le point d'ébullition exact est 149°,5.

Calculé pour C_9H_{20}

$C = 84{,}37\ \%$
$H = 15{,}62\ \%$

Il semblerait donc que sous l'influence du chlorure d'aluminium une partie du diamylène se soit transformée en nonane.

Action du chlorure d'aluminium sur le diamylène

Après les études précédentes, nous pensions qu'il serait intéressant de voir sommairement l'action du chlorure d'aluminium sur le diamylène seul.

25 gr. de diamylène du point d'ébullition 154° à 156° furent traités par 8 gr. de chlorure d'aluminium. Il y eut lieu déjà à une faible réaction à froid ; ensuite le mélange fut chauffé environ quinze heures au bain-marie, versé dans l'eau, puis distillé à la vapeur d'eau. Le carbure passé à la vapeur d'eau contint à côté du diamylène non altéré, des produits de décomposition ; ainsi le liquide distilla vers 130°, ensuite le thermomètre monta à 153°-160°, température à laquelle passe le diamylène. Cette dernière fraction possède l'odeur du diamylène et décolore l'eau de brome. Le restant du liquide passa entre 160° et 270° sans s'arrêter à une température constante. Toutes ces fractions décolorent l'eau de brome et se dissolvent en parties dans l'acide sulfurique. D'après ces essais on voit que le chlorure d'aluminium agit sur le diamylène d'une façon très complexe.

Action du brome sur le diamylène

Au diamylène du point d'ébullition 148°-150° nous avons ajouté du brome libre, ou bien en solution de sulfure de carbone. Même à très basse température, il y eut un dégagement de vapeur d'acide bromhydrique et en même temps la solution était décolorée, ce qui prouve que sous l'influence du brome, il se produit dans le diamylène, une substitution et une addition simultanément.

Isopropylbenzène

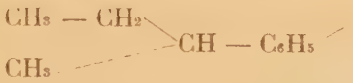
Pour identifier les sulfamides que nous avons obtenues en condensant le diamylène avec le benzène nous avons préparé les sulfamides de quelques carbures homologues du benzène contenant les radicaux propyle, butyle et amyle.

Sous l'influence du chlorure d'aluminium, non seulement les carbures de la série aromatique sont transposés, comme il a été remarqué plus haut, mais encore les dérivés halogénés des radicaux alcooliques. Ainsi le chlorure ou bromure du propyle normal CH_3CH_2 — CH_2Cl ou $CH_3CH_2CH_2Br$ se transforment par l'action du chlorure d'aluminium en chlorure au bromure de l'isopropyle [1] $CH_3CHClCH_3$ ou $CH_3CHBrCH_3$.

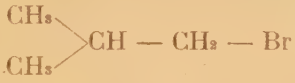
Cette dernière réaction a lieu également en présence des carbures aromatiques et l'on obtient par la synthèse de Friedel et Crafts toujours de l'isopropylbenzène soit qu'on emploie le chlorure de propyle normal ou le chlorure de l'isopropyle [2].

1. Berichte, 11, 1251.
2. Berichte, 11, 1251.

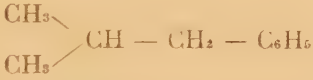
Le chlorure de butyle normal $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ et le benzène, se combinent en présence de chlorure d'aluminium, non pour former le butylbenzène normal $CH_3CH_2CH_2CH_2C_6H_5$ mais le butylbenzène secondaire [1].



Le benzène et le bromure de l'isobutyle



ne forment pas l'isobutyl-benzène



mais le butylbenzène tertiaire.

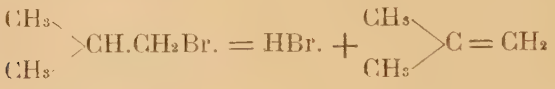
Le benzène et le chlorure de l'isoamyle

forment le dérivé

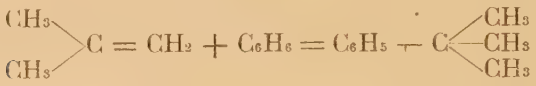
Ainsi que nous l'avons remarqué plus haut, le propyle normal halogéné se transforme directement en son isomère. Les autres exemples nous permettent les suppositions suivantes :

1 Kérez, An., 231, 285.
Schramm. *Monatsheft fur Chemie*, 9, 613, 625.

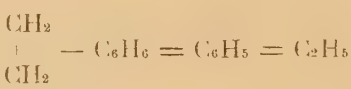
Le radical alcoolique halogéné en présence de chlorure d'aluminium perd de l'hydrogène halogéné, ce qui a été observé pour le bromure de l'isobutyle.



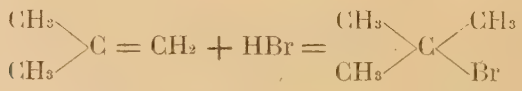
et l'oléfine se condense au carbone qui contient le moins d'hydrogène avec le noyau aromatique.

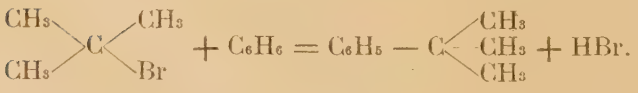


Ainsi l'éthylbenzène a été obtenu en faisant réagir l'éthylène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.



Une seconde hypothèse est possible : l'hydrogène halogéné formé dans la réaction s'additionne à l'oléfine intermédiaire, de façon que l'halogène se combine au carbone contenant le moins d'hydrogène et ainsi un nouveau radical halogéné est formé et ce dernier se combine au benzène :





L'isopropyle-benzène s'obtient en faisant réagir le bromure de l'isopropyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium [1].

Ce même carbure s'obtient en faisant réagir le chlorure de l'isopropyle [2] ou le chlorure de propyle normal [3] sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

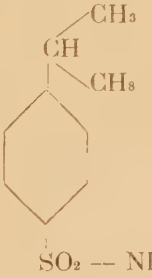
L'isopropylbenzène du point d'ébullition 149°,5-151° se sulfone très facilement à froid avec l'acide fumant à 10 % d'anhydride. L'acide sulfonique versé dans une solution concentrée de sel marin cristallise bientôt sous la forme de sel de sodium. Traitant ce dernier par le pentachlorure de phosphore et ensuite par l'ammoniaque alcoolique, on obtient la sulfamide, qui cristallise de l'eau en magnifiques petites lamelles du point de fusion 106°-107°.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

0,224 gr. substance ont donné à 19° et à une pression de 746^{mm} 14^{cm3} d'azote.

Trouvé
N = 6,99 %

Calculé pour



N = 7,03 %

Clauss et Jonn [4] indiquent pour le même dérivé le point de fusion 112°, tandis que Meyer et Baur [5] ont trouvé que ce dérivé fond à 107°-108°.

1 *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 43, 317.
2 Silva. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 28, 529.
3 Gustavson. Berichte, 11, 1251. Kékulé et Schrötter, Ber, 12, 2279.
4 Berichte, 18, 1239.
5 Berichte, 12, 2240.

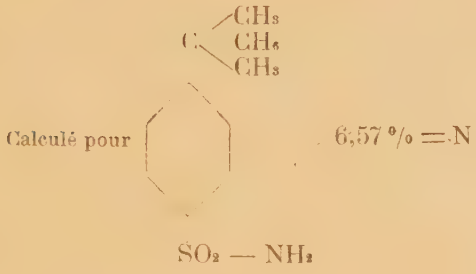
Butyl-benzène tertiaire

Le butylbenzène tertiaire est préparé en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur le mélange de benzène et de chlorure de butyle tertiaire, ou par action du chlorure d'aluminium sur le benzène et le chlorure de l'isobutyle [1]. Ce dernier se transpose donc, pour fournir le dérivé tertiaire, ce qui a été remarqué par Schramm [2]. Le butylbenzène tertiaire du point d'ébullition, 167°-168° se sulfone très facilement à froid au moyen de l'acide fumant à 10 % d'anhydride. L'acide sulfonique versé dans une solution concentrée de sel marin se précipite bientôt, sous forme de sel de sodium, qui est assez pur pour en préparer le sulfochlorure. Le sulfochlorure du butylbenzène tertiaire est solide et analogue aux autres sulfochlorures. Il n'est pas altéré par l'eau, mais l'alcool à chaud le décompose en formant l'éther correspondant. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, la ligroïne, etc. La sulfamide obtenue d'après la méthode générale, est assez soluble dans l'eau chaude, elle cristallise à froid en aiguilles du point de fusion 135°-136°.

Cette sulfamide a été préparée par Kelbe et Pfeiffer [3], qui l'ont confondue avec le dérivé de l'isobutylbenzène. Elle se dissout facilement dans le benzène à chaud, avec facilité dans l'alcool et l'éther et difficilement dans la ligroïne. Les résultats d'analyse sont les suivants :

1 Gossin. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 41, 446.
2 *Monatshefte für Chemie*, 9, 613-621.
3 Berichte, 19, 1728.

0,298 gr. substance ont fourni à 19° et à la pression 746^{mm} 18,2^{cm3} d'azote, ce qui correspond à 6,89 % = N.



Amylbenzène tertiaire

L'amylbenzène tertiaire est préparé en faisant réagir le chlorure d'aluminium sur le mélange de chlorure de l'isoamyle (point d'ébullition 99° à 100°) et le benzène, en chauffant très légèrement [1].

L'amylbenzène tertiaire, bout à 185°-187° ; il se sulfone facilement à froid, au moyen de l'acide fumant à 10 % d'anhydride. Analogue à l'acide sulfonique de l'amyltoluène tertiaire, l'acide sulfonique de l'amylbenzène versé dans une solution concentrée de sel marin se précipite en huile. Pour préparer la sulfamide, nous avons d'abord fait les sels de baryum et de sodium. Ce dernier traité par le pentachlorure de phosphore, ensuite par l'ammoniaque alcoolique, se transforme en sulfamide. Celle-ci est difficilement soluble dans le benzène, la ligroïne, l'acétone. Dans l'alcool elle est assez soluble ; elle ne cristallise pas facilement, car souvent elle se précipite en huile, comme dans

1. Schramm *Monatsheft für Chemie*, 9, 613-625.

l'alcool dilué et le chloroforme. Pour la cristalliser, on éloigne d'abord le chlorure d'ammonium en extrayant à l'eau, puis le résidu est dissous dans l'alcool, ensuite l'alcool est distillé jusqu'à formation d'un léger trouble, qu'on fait disparaître en ajoutant une goutte du dissolvant, et la sulfamide cristallise à froid. Elle possède le point de fusion 72°-73°.

Ce dérivé ne put être analysé faute de substance à notre disposition.

II

Etudes sur les naphtylamines nitrées

Nitration de l'α-acétonaphtalide dans l'acide acétique glacial

Andréoni et Biedermann [1] ont constaté qu'en nitrant l'α-acétonaphtalide dans l'acide acétique glacial, on obtient des cristaux d'un jaune clair du point de fusion 171°. Ils ont essayé de saponifier ce dérivé en le traitant à chaud par une solution de soude caustique. En opérant ainsi, on remarque un dégagement d'ammoniaque et deux nitronaphtols sont formés, l'un fondant à 164° est identique avec le dérivé para, l'autre fondant à 128°, est identique avec le dérivé ortho [2].

La nitration de l'α-acétonaphtalide fut mise au clair par le travail de Lellmann et Remy [3]. Ils obtiennent le mélange d'ortho et de paranitro-acétonaphtalide qu'ils séparent en les traitant par une quantité de potasse caustique telle, que le dérivé para seul soit saponifié à l'état de nitronaphtylamine, tandis que l'orthonitronaphtylamine reste acétylée.

Nous avons nitré l'α-acétonaphtalide dans l'acide acétique glacial et nous avons également constaté la formation de l'ortho et de la paranitro-acétonaphtalide, que nous séparons de la manière suivante :

1 Berichte, 6, 342.
2 Liebermann. An., 183, 230.
3 Berichte, 17, 796.

111 gr. α-acétonaphtalide sont dissous dans 700 ^{cm3} d'acide acétique glacial, puis l'on ajoute goutte à goutte en refroidissant sous le robinet d'eau un mélange de 50 gr. d'acide nitrique fumant 75 % et de 50 gr. d'acide acétique glacial. Après 3 à 4 heures, il se dépose une grande quantité de cristaux jaunes, du point de fusion 171°. On laisse ainsi digérer le mélange pendant quelques heures et on le verse ensuite dans 4 à 5 litres d'eau. Il se précipite un corps jaune qu'on lave bien. On obtient environ 120 gr. de ce précipité.

Saponification : On introduit ces 120 gr. nitro-acétonaphtalide dans un mélange de 300 ^{cm3} d'alcool absolu et 300^{cm3} d'acide chlorhydrique concentré, puis l'on chauffe environ une demi-heure au bain-marie. On observe l'odeur de l'éther acétique et la solution se colore en rouge. Le tout ne se dissolvant pas dans dans l'acide chlorhydrique alcoolique, on filtre à chaud et le précipité bien exprimé, est lavé avec très peu d'alcool. Si on extrait ce précipité à l'acide chlorhydrique concentré à chaud, et qu'on dilue ensuite la solution d'acide chlorhydrique, il ne se précipite rien, ce qui prouve l'absence de l'ortho-nitronaphtylamine, qui est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et en est précipitée par l'eau.

Purification de la partie insoluble dans le mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool

Cette purification repose sur le fait que la para-nitronaphtylamine est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué à chaud et se dépose à froid à l'état de base libre en de beaux cristaux jaunes.

Donc on extrait toute la partie insoluble dans l'acide

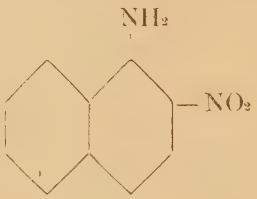
chlorhydrique alcoolique à l'acide chlorhydrique dilué (sur 3 litres d'eau on prend 500$^{cm^3}$ HCl).

Après l'extraction, il ne reste que peu de résidu noir, et la solution d'acide chlorhydrique dilué précipite à froid environ 45 gr. d'un corps jaune qui possède le point de fusion 186°. Recristallisé dans l'alcool ordinaire, il fond à 191° et possède toutes les propriétés de la para-nitronaphtylamine avec qui il est identique.

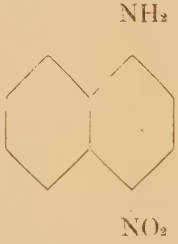
Purification de la partie soluble dans le mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool

On ajoute à cette solution chaude de l'eau, jusqu'à formation d'un trouble et l'on chauffe ensuite jusqu'à la disparition de ce trouble et l'on refroidit ; il se précipite l'ortho-nitronaphtylamine impure fondant de 122° à 125°. Pour avoir cette amine pure, on l'extrait à l'acide chlorhydrique concentré à chaud et on laisse refroidir. Si la solution contenait de la paranitronaphtylamine, cette dernière se précipiterait à froid et en serait séparée par filtration. La solution froide est diluée avec le même volume d'eau et l'ortho-nitronaphtylamine se précipite en gros grumeaux, qui recristallisés dans l'alcool dilué, montrent le point de fusion 136°-138°. De cette manière nous avons obtenu environ 19 grammes d'ortho-nitronaphtylamine non cristallisée.

Donc nitrant l'α-acétonaphtalide en solution d'acide acétique glacial, on obtient le mélange de l'ortho-nitronaphtylamine.



et la para-nitronaphtylamine



Nitration de l'α-acétonaphtalide dans l'acide sulfurique

Obtenant par l'action de l'acide nitrique sur l'α-acétonaphtalide en solution d'acide acétique, un mélange d'ortho et de para-nitronaphtylamine, nous avons trouvé intéressant d'étudier la nitration de l'α-acétonaphtalide dans l'acide sulfurique.

56,5 gr. α-acétonaphtalide sont dissous dans 555 gr. d'acide sulfurique concentré, en ayant soin que la température, pendant l'introduction de l'α-acétonaphtalide dans l'acide sulfurique ne monte pas au-dessus de 30°. On ajoute ensuite peu à peu 32 gr. d'acide nitrique à 63 %, dilué avec le même volume d'acide sulfurique. On nitre en dessous de + 2° puis le mélange versé sur la glace forme un précipité jaune.

Désignons, pour mieux comprendre le résumé, les différentes solutions et précipités par des lettres alphabétiques.

Soit A, le précipité jaune obtenu plus haut. La solution filtrée de A dépose après quelques heures un précipité brun B, qui est soluble dans les alcalis. La précipitation du corps B peut être hâtée par ébullition de la solution C qui devient de plus en plus foncée. Le précipité B se diazote et se laisse copuler avec une solution de sel R. Nous pouvons admettre, en considérant que B se diazote et qu'il est soluble dans les alcalis, que ce produit est un acide nitrosulfonique de l'α-naphtylamine.

A contenant un peu d'acide nitrosulfonique est d'abord extrait à froid par une solution diluée de carbonate de soude, et ensuite bien lavé à l'eau. Le restant est traité par un mélange de 100^{cm3} d'acide chlorhydrique et 100^{cm3} d'alcool absolu environ une demi-heure au bain-marie. Le tout passe en solution avec une coloration rouge et à froid il se dépose un corps fortement foncé D. On filtre D de la solution S. Ensuite D est extrait à l'acide chlorhydrique concentré ; il reste un résidu E. La solution d'acide chlorhydrique concentré L est diluée à froid et il se forme un précipité volumineux. Nous avons pris au début ce précipité pour l'ortho-nitronaphtylamine, avec qui il a beaucoup d'analogie, mais après une première recristallisation, ce corps montre le point de fusion 215°, tandis que l'ortho-nitronaphtylamine fond à 144°.

Un dosage d'azote de ce produit donna les résultats suivants :

0,1965 gr. substance ont donné à 15° et 741^{mm} de pression 31^{cm3} d'azote.

Trouvé

N = 18 %

Calculé pour la mononitronaphtylamine

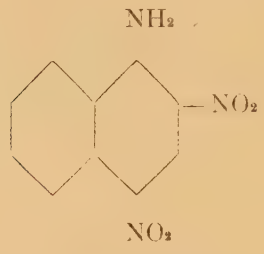
$C_{10}H_8N_2O_2$

14,89 %

Calculé pour la benitronaphtylamine

$C_{10}H_7N_3O_4$.

N = 18,02 %

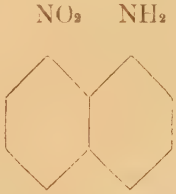


Le produit encore une fois recristallisé et purifié au noir animal possède le point de fusion 239° et se montre identique avec la binitronaphtylamine 1. 2. 4.

Le résidu E est extrait à l'acide sulfurique dilué, à chaud et à froid il se dépose un corps qui, recristallisé dans l'alcool, est blanc. Ce sulfate blanc se décompose par l'eau, et mieux encore par la soude diluée en base libre, qui est rouge. Cette dernière montre après plusieurs recristallisations le point de fusion 121°. Cette base possède les mêmes propriétés que la nitronaphtylamine 1.5 et elle est identique avec cette dernière.

Dans le résidu E on peut remarquer en même temps une forte odeur d'α-naphtylamine.

La solution S obtenue par filtration du précipité D, est diluée à chaud, et il se dépose à froid encore un peu de la binitronaphtylamine 1. 2. 4. impure. On filtre, et on ajoute à la solution filtrée de l'eau froide pour précipiter les dernières traces de binitronaphtylamine. On décante ensuite à travers un filtre en papier, pour que la solution soit toute claire. Cette dernière neutralisée par la soude caustique à froid dépose un corps rouge, qui recristallisé dans la ligroïne, possède le point de fusion 95°. Cette base se dissout facilement dans les acides et elle est identique avec la nitronaphtylamine 1. 8.



Encore ici, il fut remarqué une forte odeur d'α-naphtylamine.

Donc par l'action de l'acide nitrique à 63 % sur l'α-acétonaphtalide dans l'acide sulfurique, on obtient les dérivés suivants :

Acide nitrosulfonique de l'α-naphtylamine.
Binitronaphtylamine 1. 2. 4.
Nitronaphtylamine 1. 5.
Nitronaphtylamine 1. 8.
α-naphtylamine non altérée.

On peut aisément se rendre compte de la séparation des divers produits par le tableau suivant :

1 partie α-acétonaphtalide . . . .
10 parties acide sulfurique ; nitré . } versé dans l'eau.

Précipité A

Est traité par l'acide chlorhydrique alcoolique. Tout se dissout.

En refroidissant :

Précipité D

Extrait à l'acide chlorhydrique concentré.

Résidu E

Extrait à l'acide sulfurique dilué. Neutralisé le précipité par la soude diluée.

Nitronaphtylamine 1.5.
Odeur de l'α naphtylamine.

Solution J

Précipite en ajoutant de l'eau à froid de la binitronaphtylamine 1.2.4.

Solution S

Additionnée de l'eau. Très peu de binitronaphtylamine. Filtrée. Neutralisée.

Nitronaphtylamine 1.8.
Odeur de α naphtylamine.

Précipité B

S'est déposé après quelque temps. Soluble dans les alcalis. Se diazote. Acide nitronaphtionique de l'α naphtylamine.

Solution C

Dépose après quelque temps le précipité B.

Nitration de l'α-acétonaphtalide dans dix parties d'acide sulfurique et deux et demi parties d'acide acétique glacial

Voulant empêcher la sulfonation de l'α-acétonaphtalide, ainsi que la formation du dérivé binitré, nous avons nitré l'α-acétonaphtalide dans dix parties d'acide sulfurique et deux et demi parties d'acide acétique glacial.

74 gr. α-acétonaphtalide sont dissous dans 222 gr. d'acide acétique glacial à chaud, et laissés refroidir en agitant afin d'obtenir une pâte de cristaux. Ces cristaux sont introduits dans 740 gr. d'acide sulfurique concentré à 98 % entre 10° et 15°. On nitre entre 0° et + 2° avec un mélange de 40 gr. d'acide nitrique à 63 % dilué avec le même volume d'acide sulfurique. Quand tout le mélange nitrant est introduit, le tout est laissé quelques heures à froid, puis versé sur la glace. Il se précipite A, assez goudroneux, qui est filtré et fait bouillir avec de l'eau, après quoi il se solidifie.

La solution S filtrée de A dépose au bout de quelques heures un corps B qui fond à 175°. Ce dernier corps B est ajouté à A. La solution S jaune au début, devient peu à peu rouge et dépose une faible quantité d'un corps noirâtre, que nous n'avons pas obtenu en quantité suffisante pour purifier. S est neutralisée à froid avec la soude, il se précipite un corps C que nous étudierons plus loin.

A et B réunis sont traités à tiède par la soude diluée, pour enlever l'acide sulfonique qui aurait pu se former. Le restant est traité avec un mélange de 200^{cm3} d'acide

chlorhydrique concentré et 200$^{cm^3}$ d'alcool absolu, au bain-marie, environ une demi-heure.

Après refroidissement il se dépose un précipité D. La solution H filtrée de D est versée dans l'eau, il se forme un précipité jaune E qu'on filtre. La solution J neutralisée à froid abandonne un corps rouge, qui se dissout facilement dans les acides, qui a les propriétés de la nitronaphtylamine 1. 8. et qui fond à 95°.

E est traité par l'acide chlorhydrique concentré, dans lequel il se dissout complètement ; cette solution versée dans l'eau dépose un corps qui recristallisé plusieurs fois, possède le point de fusion 239°-240° et est identique avec la binitronaphtylamine 1. 2. 4.

D est traité à chaud par l'acide chlorhydrique dilué (sur 4 litres d'eau, 650 gr. acide chlorhydrique à 30 °/o). On filtre à chaud d'un résidu goudronneux. La solution K cristallise à froid et le précipité formé F est filtré. La solution L qui en découle neutralisée par la soude, dépose un corps rouge, formant un sulfate difficilement soluble. La base fond à 121°, et possède les propriétés de la nitronaphtylamine 1. 5.

F est traité par l'acide chlorhydrique dilué $^1/_6$ jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de base rouge, dans la solution, en neutralisant avec la soude caustique. Le résidu G sera identifié plus loin.

La solution filtrée de G est évaporée en partie. Il cristallise un chlorhydrate qui, lavé pendant longtemps, se dissocie et devient rouge. La base formée est identique avec la nitronaphtylamine 1. 5., et la solution neutralisée dépose encore quelque peu de nitronaphtylamine 1. 5.

Le résidu G est dissous dans l'acétone et la solution

versée ensuite dans l'eau. Il se forme un précipité que nous avons recristallisé cinq fois dans l'alcool dilué. Les points de fusion sont les suivants : 184°-186°-187°-188°-188°. Les propriétés ainsi que le point de fusion de ce corps, sont ceux de la nitronaphtylamine 1.4.

Le précipité C obtenu, comme décrit plus haut, est traité par l'acide chlorhydrique concentré, qui en dissout très peu. Le résidu est dissous dans l'alcool et chauffé avec du noir animal, filtré, et en diluant la solution avec de l'eau il cristallise un corps blanc du point de fusion 191°. Ce corps, traité par le mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool absolu est saponifié. Le produit versé dans l'eau et recristallisé se montre identique avec la nitronaphtylamine 1. 8.

Donc nitrant l'α-acétonaphtalide en solution de dix parties d'acide sulfurique et deux et demi parties d'acide acétique glacial, on obtient les dérivés suivants :

Peu d'acide nitrosulfonique de l'α-naphtylamine.
Binitronaphtylamine 1. 2. 4.
Nitronaphtylamine 1. 4.
Nitronaphtylamine 1. 5.
Nitronaphtylamine 1. 8.

1 partie α-acétonaphtalide. . . . . | versées dans l'eau.
10 parties acide sulfurique . . . . |
2,5 parties acide acétique glacial nitré |

Précipité A
Extrait à la soude diluée pour enlever l'acide sulfonique. Saponifié avec l'acide chlorhydrique alcoolique. Filtré à froid.

Solution S
Neutralisée.
Précipité C
Identique avec la nitronaphtylamine 1 8.

Précipité D
Fait bouillir avec l'acide chlorhydrique dilué. Filtré à chaud.

Solution H versée dans l'eau

Solution K
Reste un goudron. Cristallise à froid. Est filtré.

Précipité E
Extrait à l'HCl concentré versé dans l'eau. Est de la binitronaphtylamine 1 2.4.

Solution J
Neutralisée.
La nitronaphtylamine 1.8.

Précipité F
Traité à chaud par l'acide chlorhydrique dilué 1-6. Filtre à chaud.

Solution L
Neutralisée : La nitronaphtylamine 1.5.

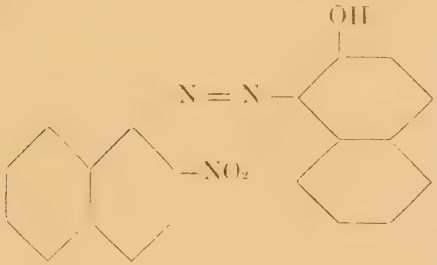
Résidu G
Identique avec la nitronaphtylamine 1.4.

Précipité jaune
Cristallise à froid. La base est identique avec la nitronaphtylamine 1.5.

Solution
Neutralisée fournit la nitronaphtylamine 1.5.

Sur quelques dérivés azoïques des nitronaphtylamines

I. Orthonitronaphtylamine-azo-β-naphtol



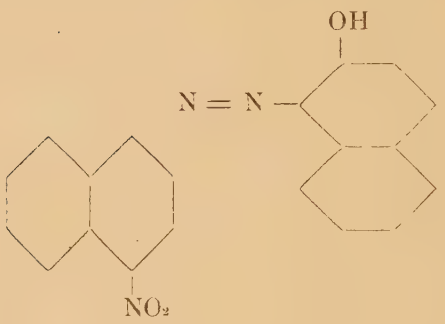
L'orthonitronaphtylamine est dissoute dans l'acide sulfurique concentré, puis versée sur la glace, en agitant de façon que le produit précipité soit finement divisé. Après l'introduction du nitrite de soude on laisse digérer le mélange pendant quelque temps. Comme toute la nitronaphtylamine n'est pas diazotée, on filtre, et le dérivé diazoïque est introduit dans une solution froide et alcaline de β-naphtol. L'orthonitronaphtylamine-azo-β-naphtol se précipite. Recristallisé dans l'acétone et ensuite dans l'alcool, il montre le point de fusion 153°-155°.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

0,2240 gr. de substance ont fourni à 20° et à une pression de 744^{mm} 25^{cm3} d'azote.

Trouvé	Calculé pour $C_{20}H_{13}N_3O_3$
N = 12,50 %	12,24 %

Paranitronaphtylamine-azo-β'-naphtol



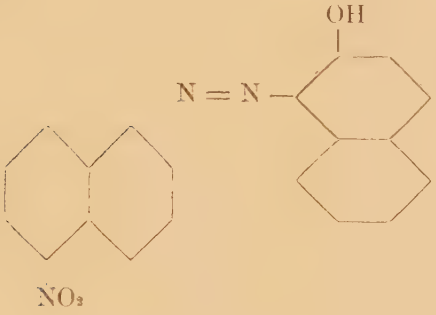
La paranitronaphtylamine est dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué à chaud ; on laisse refroidir la solution, tout en agitant, afin d'obtenir un précipité finement divisé. On introduit le nitrite de sodium à froid, et on laisse digérer un moment, après quoi on sépare le dérivé diazoïque en solution, de la base non attaquée, par filtration. La solution est introduite ensuite dans le β-naphtol dissous dans l'alcali. Le paranitronaphtylamine-azo-β-naphtol se précipite immédiatement. Ce corps recristallisé dans le benzène possède le point de fusion 252°-253°.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

0,2043 gr. de substance ont fourni à 20° et à une pression de 748^{mm}, 22,3^{cm3} d'azote.

Trouvé	Calculé pour $C_{20}H_{13}N_3O_3$
N = 12,29 %	12,24 %

1.5. Nitronaphtylamine-azo-β-naphtol

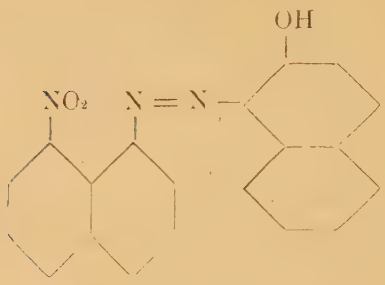


Le sulfate de la nitronaphtylamine 1.5, qui est assez difficilement soluble dans l'eau, est dissous dans l'acide sulfurique dilué à chaud, puis refroidi à 0°. En introduisant le nitrite de sodium dans la solution, il se forme un léger trouble qui est éliminé par filtration. On introduit ensuite le dérivé diazoté dans une solution froide et alcaline de β-naphtol et la copulation a lieu de suite. Le 1.5. nitronaphtylamine-azo-β-naphtol est recristallisé dans le benzène et montre le point de fusion 242°-243°.

0,1949 gr. de substance ont fourni à 16° et une pression de 751^{mm}, 20,9$^{cm^3}$ d'azote.

Trouvé	Calculé pour $C_{20}H_{13}N_3O_3$
N = 12,35 %	12,24 %

1.8. Nitronaphtylamine-azo-β-naphtol



On ajoute à la solution de la nitronaphtylamine 1.8. dissoute dans l'acide sulfurique dilué, la quantité théorique de nitrite de sodium. Le dérivé diazoïque formé est ajouté ensuite à une solution alcaline de β-naphtol. Le 1.8. nitronaphtylamine-azo-β-naphtol se précipite avec une couleur rouge sang et après recristallisation dans le benzène il montre le point de fusion 194°-196°.

Les résultats d'analyse sont les suivants :

0,2012 gr. ont fourni à 20° et 752^{mm} de pression, 21,8^{cm3} d'azote.

Trouvé	Calculé pour $C_{20}H_{13}N_3O_3$
N = 12,26 %	12,24 %

Nitronaphtylamines copulées avec le sel R

Nous avons encore préparé les dérivés azoïques des différentes nitronaphtylamines copulées avec le sel R. Ces produits azoïques furent purifiés, par dissolution et reprécipitation au sel marin. Ensuite ils furent teints quantitativement sur laine au bain acide, pour voir l'influence du groupe NO_2 dans les quatre positions différentes.

Le dérivé ortho teint la laine en rouge ponceau. Le dérivé para donne un rouge violacé. Le dérivé 1.5. fournit un rouge bordeaux et le dérivé 1.8. teint la laine en orange.

Quelques remarques sur les nitronaphtylamines 1.2. et 1.4.

La nitronaphtylamine 1,2. est très peu volatile à la vapeur d'eau. Elle est un peu plus volatile à la vapeur d'eau surchauffée, pourtant pas assez pour être purifiée de cette manière. Elle est très soluble dans l'acétone, d'où elle cristallise en diluant.

Nous avons essayé de copuler la paranitronaphtylamine avec l'aniline diazotée ou l'acide sulfanilique diazoté, mais nous n'avons pas pu obtenir un dérivé azoïque. Il fut constaté un dégagement de gaz et la paranitronaphtylamine non altérée fut régénérée.

Voulant obtenir le dérivé diazoamido de la paranitronaphtylamine, nous avons opéré de la manière suivante :

La base a été dissoute dans l'acétone, ensuite nous avons ajouté une demi-molécule de nitrite de sodium et de l'acide acétique glacial. Après avoir laissé digérer le mélange, l'acétone fut évaporé et le produit fut recristallisé dans l'alcool. Nous avons obtenu un corps soluble dans la soude, qui est le paranitronaphtol, à côté d'un corps insoluble dans la soude et qui fond à 185°. et qui est la paranitronaphtylamine non altérée.

Nous avons encore constaté que la paranitronaphtylamine dissoute dans l'acide acétique glacial se laisse diazoter.

III

Études des diazonaphtalèneimides

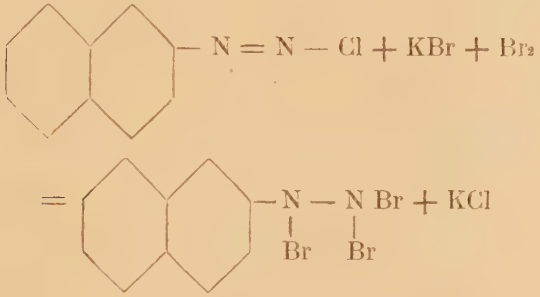
La diazobenzèneimide par action de la potasse alcoolique n'est pas saponifiée. Les dérivés du naphtalène se comportent souvent autrement que ceux du benzène. nous avons étudié l'action de la potasse alcoolique sur les diazonaphtalèneimides.

β-Diazonaphtalèneimide

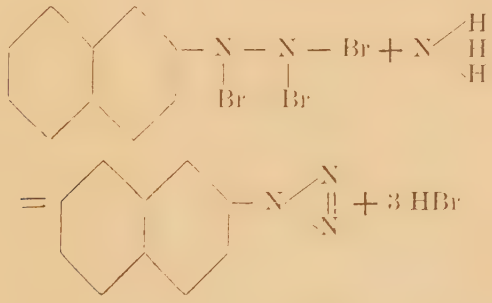
Pour obtenir cette azoïmide il fut travaillé comme il suit :

La β-naphtylamine est diazotée suivant la méthode ordinaire, c'est-à-dire on la dissout dans une molécule d'acide chlorhydrique dilué à chaud, puis l'on filtre des impuretés, et la solution filtrée est ajoutée de trois molécules d'acide chlorhydrique concentré, en agitant de façon que le chlorhydrate de la β-naphtylamine soit finement précipité. Après avoir introduit le nitrite de sodium à très basse température, la solution séparée

du peu de goudron formé est ajoutée d'une molécule de brome dissous dans du bromure de potassium. Le perbromure formé



est lavé à l'eau froide et introduit dans une solution glacée d'ammoniaque. La β-diazonaphtalèneimide obtenue



$$3\,NH_4OH + 3\,HBr = 3\,NH_4Br + 3\,H_2O$$

est distillée à la vapeur d'eau et passe au début huileuse, pour se solidifier bientôt. Elle possède une odeur analogue à celle de l'éther méthylique du β-naphtol.

Elle est très soluble à froid dans l'alcool, la ligroïne, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, etc.

Pour recristalliser la β-diazonaphtalèneimide, on la fait bouillir avec du noir animal, puis on ajoute de l'eau froide à la solution alcoolique froide, jusqu'il se forme un trouble, ensuite on ajoute de nouveau du dissolvant jusqu'à disparition de ce trouble, et on laisse évaporer l'alcool. La diazoïmide se dépose ainsi en cristaux tout à fait blancs, qui après une seconde recristallisation montrent le point de fusion 33°5.

La β-diazonaphtalèneimide chauffée avec une solution alcoolique de potasse caustique, ne donne pas d'azothydrate de potasse, même pas en chauffant quatre à cinq heures sous pression entre 120° et 130°.

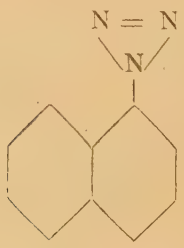
Les résultats d'analyse sont les suivants :

I. 0,1085 gr. de substance ont donné à 20° et à une pression de 741^{mm}, 24,8$^{cm^3}$ d'azote.

II. 0,0967 gr. ont fourni à 20° et à une pression de 749^{mm}, 21,8$^{cm^3}$ d'azote.

Trouvé		Calculé pour $C_{10}H_7N_3$
I	II	
N = 25,48 %	25,42 %	24,85 %

α-Diazonaphtalèneimide



Pour préparer l'α-diazonaphtalèneimide, on ajoute à

la solution diazoïque de l'α-naphtylamine une molécule de brome dissous dans une molécule de bromure de potassium, et l'on introduit le perbromure bien lavé dans une solution concentrée d'ammoniaque. La diazonaphtalèneimide formée est huileuse et il se dégage de l'azote. Le produit filtré aussi bien que possible, est distillé à la vapeur d'eau. Il passe un liquide brun qui distillé une seconde fois à la vapeur d'eau est presque incolore. Le liquide ne se solidifie pas. On l'extrait à l'éther, l'éther est séché au chlorure de calcium et évaporé ensuite. Le résidu est séché complètement dans l'exsiccateur à vide.

Le produit analysé fournit les résultats suivants :

0,1156 gr. de substance ont donné à 18° et à une pression de 749^{mm}, 25,2^{cm3} d'azote.

Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_7N_3$
N = 24,82 %	24,85 %

Nous avons essayé de distiller cette diazoïmide dans le vide, mais arrivée à une certaine température elle détonna vivement.

L'α-diazonaphtalèneimide est encore liquide dans un mélange réfrigérent à 15°. Quand ce dernier marque 18° elle s'est solidifiée.

L'α-diazonaphtalèneimide n'est pas saponifiée par l'action de la potasse alcoolique.

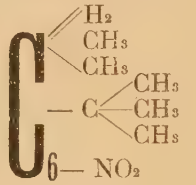
Donc nous voyons par ces essais que les diazonaphtalèneimides se comportent vis-à-vis de la potasse alcoolique d'une façon analogue à la diazobenzèneimide.

RÉSUMÉ

I. Dérivés homologues du benzène

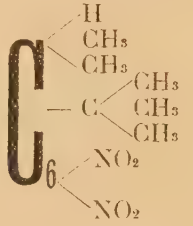
Les corps nouveaux décrits dans cette partie sont les suivants :

Mononitrobutylxylène



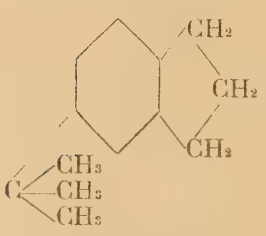
Se décompose vers 230°, sous la pression ordinaire. Distille sans altération dans le vide.

Binitrobutylxylène



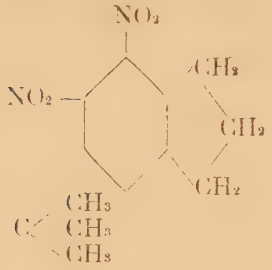
P. F. 67-68 °/₀

Butylhydrindène



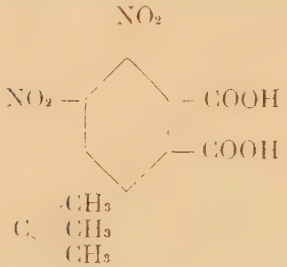
P. E. 238°

Orthobinitrobutylhydrindène



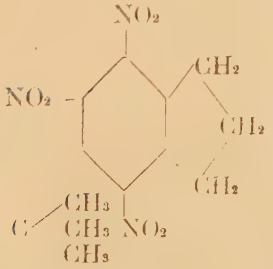
P. F. 121-122°

Acide orthobinitrobutylphtalique



P. F. 223°

Trinitrobutylhydrindène



P. F. 139°-140°

Amylbenzènesulfamide

P. F. 72°-73°

L'indène par l'action du chlorure d'aluminium et du chlorure de butyle tertiaire, ne se laisse pas butyler, tandis que l'hydrindène forme un dérivé butylé.

Le trinitrobutyl-hydrindène possède une odeur de musc.

L'action du diamylène sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium est très complexe. Des différents produits de la réaction, le butyltoluène tertiaire a été identifié.

L'action du diamylène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium est également très complexe.

II. Naphtylamines nitrées

a) En nitrant l'α-acétonaphtalide dans l'acide acétique glacial, on obtient :

L'orthonitronaphtylamine.

La paranitronaphtylamine.

b) L'α-acétonaphtalide nitrée en solution d'acide sulfurique donne les dérivés suivants :

Acide nitrosulfonique de l'α-naphtylamine.

Binitronaphtylamine 1.2.4.

Nitronaphtylamine 1.5.

Nitronaphtylamine 1.8.

L'α-naphtylamine inaltérée.

c) L'α-acétonaphtalide nitrée en solution d'acide sulfurique et d'acide acétique fournit les dérivés suivants :

Peu d'acide nitrosulfonique de l'α-naphtylamine.

Binitronaphtylamine 1.2.4.

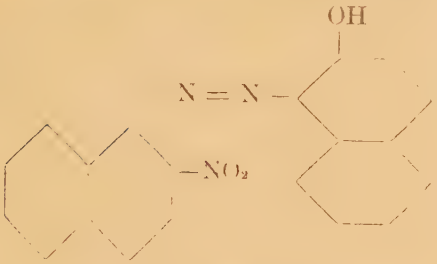
Nitronaphtylamine 1.4.

Nitronaphtylamine 1.5.

Nitronaphtylamine 1.8.

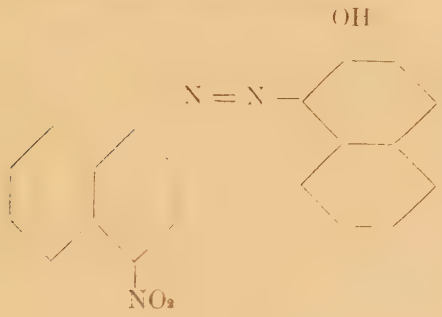
Les nouveaux corps décrits dans cette partie sont les suivants :

Orthonitronaphtylamine-azo-β-naphtol



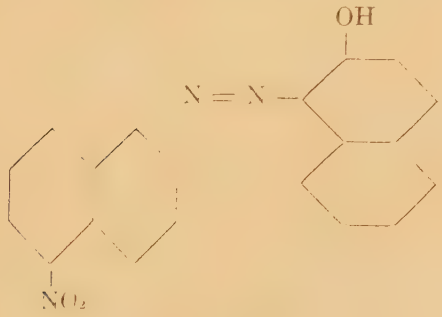
P. F. 153°-155°

Paranitronaphtylamine-azo-β-naphtol



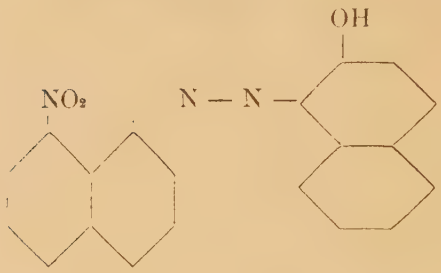
P. F. 252°-253°

1.5. Nitronaphtylamine-azo-β-naphtol



P. F. 242°-243°

1.8. Nitronaphtylamine-azo-β-naphtol



P. F. 194°-196°

III. Diazonaphtalèneimides

Les diazonaphtalèneimides ne sont pas saponifiées par la potasse alcoolique.

Mulhouse, le 30 Octobre 1894.

ADOLPHE-ALBERT MEYER.
Chimiste.